

Docket No. 201384US3/tca



1774

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenichi FUKUOKA, et al.

GAU: 1774

SERIAL NO: 09/749,749

EXAMINER:

FILED: December 28, 2000

FOR: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE EMITTING WHITE LIGHT

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	11-372514	December 28, 1999
JAPAN	2000-328726	October 27, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED  
AUG 22 2002  
TC 1700

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

*Paul A. Sacher*

C. Irvin McClelland

Registration No. 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

Paul A. Sacher  
Registration No. 43,418



09/749,749

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 8 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 2 5 1 4 号

出 願 人

Applicant (s):

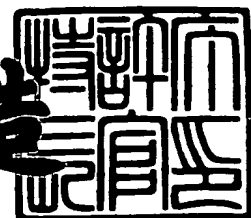
出光興産株式会社

RECEIVED  
AUG 22 2002  
TC 1700

2 0 0 0 年 1 2 月 2 2 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 1 0 6 4 9 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK3699

【提出日】 平成11年12月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 白色系有機エレクトロルミネッセンス素子

【請求項の数】 23

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 福岡 賢一

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 田上 早苗

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

    【氏名】 細川 地潮

【特許出願人】

    【識別番号】 000183646

    【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078732

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003171

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

特平 1 1 3 7 2 5 1 4

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717925

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 白色系有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一对の電極と、これらの電極間に挟持された発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記発光媒体層が、青色系発光材料と少なくとも一つのフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物とを含有することを特徴とする白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記発光媒体層が、前記青色系発光材料と前記蛍光性化合物とを含有する発光層 A を有することを特徴とする請求項 1 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記発光媒体層が、青色系発光層と前記発光層 A とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記発光媒体層が、前記青色系発光材料からなる発光層 B と前記蛍光性化合物を含有する層とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記発光媒体層が、青色系発光層と前記蛍光性化合物を含有する層とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記発光層 A が前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記発光層 B が前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなることを特徴とする請求項 4 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 前記青色系発光層が前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなることを特徴とする請求項 3 又は 5 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 前記発光媒体層が、正孔輸送材料又は正孔注入材料を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミ

ネッセンス素子。

【請求項 1 0】 前記発光媒体層が、正孔輸送層又は正孔注入層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 1】 前記発光媒体層が、電子輸送材料又は電子注入材料を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 2】 前記発光媒体層が、電子輸送層又は電子注入層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 3】 陽極に接する前記発光媒体層が、酸化剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 4】 陰極に接する前記発光媒体層が、還元剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 5】 少なくとも一方の電極と前記発光媒体層との間に無機化合物層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 6】 前記青色系発光材料が、スチリル誘導体、アントラセン誘導体又は芳香族アミンであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 5 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 7】 前記スチリル誘導体が、ジスチリル誘導体、トリスチリル誘導体、テトラスチリル誘導体及びスチリルアミン誘導体の中から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 8】 前記アントラセン誘導体が、フェニルアントラセン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 19】 前記芳香族アミンが、芳香族置換された窒素原子を 2～4 個有する化合物であることを特徴とする請求項 16 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 20】 前記芳香族アミンが、芳香族置換された窒素原子を 2～4 個有し、かつアルケニル基を少なくとも一つ有する化合物であることを特徴とする請求項 16 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 21】 前記青色蛍光性ドーパントが、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物及び縮合芳香族環含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種類であることを特徴とする請求項 6～8 のいずれかに記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 22】 前記蛍光性化合物が、電子供与性基を有することを特徴とする請求項 1 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 23】 前記蛍光性化合物が、540～650 nm の蛍光ピーク波長を示すことを特徴とする請求項 1 に記載の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、白色系有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスを「EL」と略記する。）に関し、さらに詳しくは、高効率、かつ長寿命で白色系発光が得られる有機 EL 素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電界発光を利用した EL 素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

この EL 素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機 EL 素子と有機化合物を用いてなる有機 EL 素子とがあり、このうち、特に有機 EL 素子は、印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光

が可能であり、かつ三原色発光も容易であることから、次世代の発光素子としてその実用化研究が積極的になされている。

#### 【0003】

この有機EL素子の構成については、陽極／有機発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／有機発光層／電子注入層／陰極などの構成のものが知られている。

最近では、ディスプレイ用の近年、ディスプレイ用の有機EL素子の開発が盛んに行われ、特に白色発光できる素子の開発に注力されている。白色系有機EL素子は、モノカラー表示、バックライトなどの証明としての用途の他、カラーフィルターを表示装置に装着し、フルカラー表示できるからである。

白色系の有機EL素子として、例えば、米国特許第5503910号明細書には、発光媒体層を青色発光層と緑色発光層の積層床とし、これに赤色系蛍光性化合物を添加した素子が開示され、米国特許第5683828号明細書には、青緑色発光層に赤色系蛍光性化合物であるホウ素系錯体を添加した発光媒体層を有する素子が開示され、特開平10-308278号公報には、青緑色発光層に赤色系蛍光性化合物であるベンゾチオキキサンテン誘導体を添加した発光媒体を保有する素子が開示されている。

しかしながら、米国特許第5503910号明細書に記載の素子は、白色発光ではあるが発光効率が1ルーメン/W程度で、寿命が1000時間程度、米国特許第5683828号明細書に記載の素子は、白色発光ではあるが発光効率2.6cd/A程度、特開平10-308278号公報に記載の素子は、白色発光ではあるが発光効率が1ルーメン/W程度と、発光効率及び寿命共に実用性を十分満たすものではなかった。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、白色発光し、発光効率が5ルーメン/W以上、5cd/A以上と高く、1万時間以上の長寿命である実用性において十分な性能を有する白色系の有機EL素子を提供することを目的とするものである。



## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、発光媒体層が、青色系発光材料と少なくとも一つのフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物とを含有し、この発光媒体を含む層を一对の電極間に挟持させてなる有機EL素子は、高効率及び長寿命であり、かつ白色発光が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

## 【0006】

すなわち、本発明は、一对の電極と、これらの電極間に挟持された発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記発光媒体層が、青色系発光材料と少なくとも一つのフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物とを含有することを特徴とする白色系有機EL素子を提供するものである。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子は、図1に示すように、一对の電極と、これらの電極間に挟持された発光媒体層を有する構造の素子である。

上記発光媒体層は、青色系発光材料と少なくとも一つのフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物とを含有する。

ここで発光媒体層とは、有機化合物から主になっており電極より注入される電子と正孔の輸送と再結合の場を与える媒体であり一層からなっても良いし、複数層からなっても良い。複数層の場合は正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層などが発光媒体層に含まれる。

## 【0008】

本発明では、いくつかの層構成を採用できる。

(1) 第一の構成は、図1同様に、前記発光媒体層が前記青色系発光材料と前記蛍光性化合物とを含有する発光層Aを有するものである。

発光媒体層が、青色系発光層と前記発光層Aとからなっても良い。

この時、発光層Aと発光層A以外の有機層より発光媒体層が形成されていても良い。例えば、図2に示すように、電荷輸送層（正孔注入層、正孔輸送層、電子

輸送層など)と積層している場合が挙げられる。図2中、電荷輸送層／発光層Aの積層順は逆転していても良い。また、電荷輸送層の他にも電子障壁層、正孔障壁層、有機半導体層、無機半導体層・付着改善層など各種の層を挿入しても良い。

前記発光層Aが前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなる、及び／又は前記青色系発光層が前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなるとさらに好ましい。

#### 【0009】

(2) 第二の構成は、図3に示すように、前記発光媒体層が前記青色系発光材料からなる発光層Bと前記蛍光性化合物を含有する層とからなるものである。図3中、蛍光性化合物含有層／発光層Bの積層順は逆転していても良い。また、蛍光性化合物含有層又は発光層Bと電極との間に、電荷輸送層の他にも電子障壁層、正孔障壁層、有機半導体層、無機半導体層・付着改善層など各種の層を挿入しても良い。

この構成で、特に好ましいのは発光層Bが青色系発光層であり、蛍光性化合物含有層が発光材料と蛍光性化合物とからなる黄色、橙色又は赤色発光層の場合であり、青色系発光層が青色系発光材料と青色系発光のドーパントからなることである。前記蛍光性化合物含有層に含有される発光材料としては青色発光材料または緑色発光材料が好ましい。

#### 【0010】

(3) 第三の構成は、図4に示すように、青色系発光層と前記蛍光性化合物を含有する層とからなる。図4中、蛍光性化合物含有層／青色系発光層の積層順は逆転していても良い。また、蛍光性化合物含有層又青色系発光層と電極との間に、電荷輸送層の他にも電子障壁層、正孔障壁層、有機半導体層、無機半導体層、付着改善層など各種の層を挿入しても良い。

ここで、蛍光性化合物含有層とは、蛍光性化合物が20～100%含有されている層であり、黄色、橙色又は赤色を発光する層である。このような構成で特に好ましいのは発光層が青色系発光層であり、蛍光性化合物層が発光材料と蛍光性化合物からなる黄色、橙色又は赤色発光層であることである。またさらに好ま

しいのは青色系発光層が前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなることである。前記蛍光性化合物含有層に含有される発光材料としては青色発光材料または緑色発光材料が好ましい。

#### 【0011】

上述したように、第一～三の構成において、発光層A、発光層B及び青色系発光層が、前記青色系発光材料と青色蛍光性ドーパントとからなり、青色発光性能を高めても良い。青色蛍光性ドーパントは、発光層の性能を高めるため添加される青色蛍光性の化合物であり、好ましい例としては、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物、縮合芳香族環含有化合物が挙げられる。その添加量としては0.1～20重量%である。青色蛍光性ドーパントのイオン化エネルギーは、主成分のイオン化エネルギーよりも小さいことが好ましい。

#### 【0012】

前記発光媒体層が、正孔輸送材料又は正孔注入材料を含有していても良い。

前記発光媒体層が、正孔輸送層又は正孔注入層を有していても良い。

前記発光媒体層が、電子輸送材料又は電子注入材料を含有していても良い。

前記発光媒体層が、電子輸送層又は電子注入層を有していても良い。

#### 【0013】

陽極に接する前記発光媒体層が、酸化剤を含有すると好ましい。発光媒体層に含有された酸化剤は、好ましい酸化剤は電子吸引性または電子アクセプターである。好ましくはルイス酸、各種キノン誘導体、ジシアノキノジメタン誘導体、芳香族アミンとルイス酸で形成された塩類である。好ましいルイス酸は、二塩化鉄、塩化ブンチモン、塩化アルミなどである。

陰極に接する有機発光媒体が少なくとも還元剤を含有すると好ましい。好ましい還元剤は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、アルカリ金属と芳香族化合物で形成される錯体である。特に好ましいアルカリ金属はCs、Li、Na、Kである。

#### 【0014】

また、少なくとも一方の電極と前記発光媒体層との間に無機化合物層を有して

いても良い。無機化合物層に使用される好ましい無機化合物としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、希土類酸化物、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類ハロゲン化物、希土類ハロゲン化物、 $\text{SiO}_X$ 、 $\text{AlO}_X$ 、 $\text{SiN}_X$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_X$ 、 $\text{LiO}_X$ 、 $\text{LiON}$ 、 $\text{TiO}_X$ 、 $\text{TiON}$ 、 $\text{TaO}_X$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{TaN}_X$ 、Cなど各種酸化物、窒化物、酸化窒化物である。特に陽極に接する層の成分としては、 $\text{SiO}_X$ 、 $\text{AlO}_X$ 、 $\text{SiN}_X$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{AlON}$ 、 $\text{GeO}_X$ 、Cが安定な注入界面層を形成して好ましい。また、特に陰極に接する層の成分としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{NaF}$ が好ましい。

## 【0015】

本発明で用いられる、少なくとも一つのフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物としては、例えば下記一般式〔1'〕、〔2'〕及び〔1〕～〔18〕で示される化合物が挙げられる。

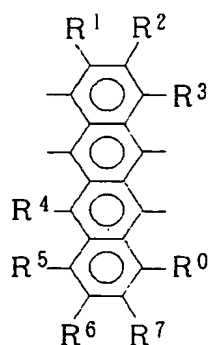


〔式中、Zは下記一般式（1）～（6）〕

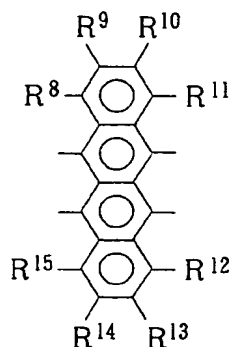
## 【0016】

【化 1】

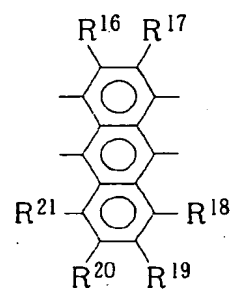
(1)



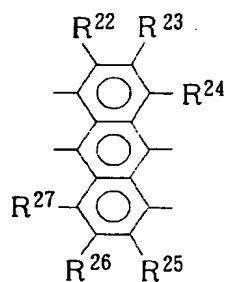
(2)



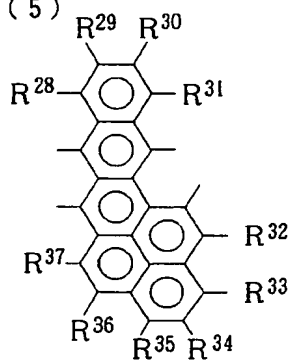
(3)



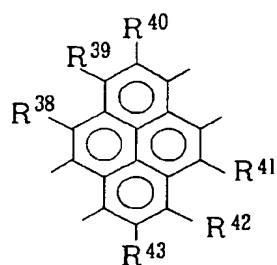
(4)



(5)



(6)



【0 0 1 7】

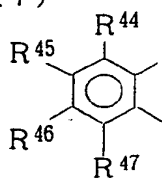
のいずれかである 4 価の基、

X 及び Y は、それぞれ独立に、下記一般式 (7) ~ (10)

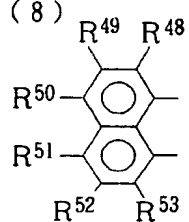
【0 0 1 8】

【化 2】

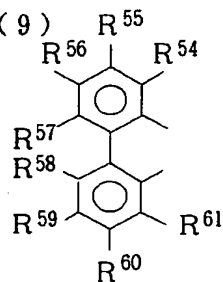
(7)



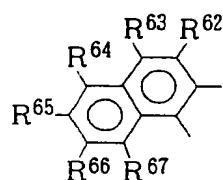
(8)



(9)



(10)



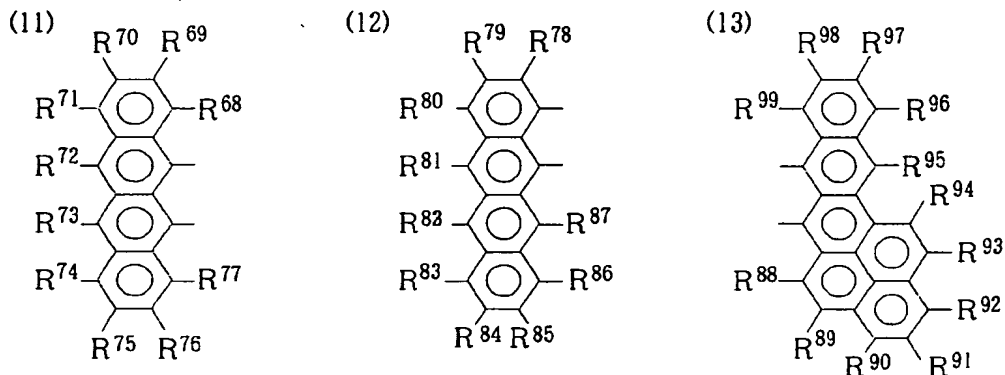
【0019】

のいずれかである2価の基、

Wは下記一般式(11)～(13)

【0020】

【化3】



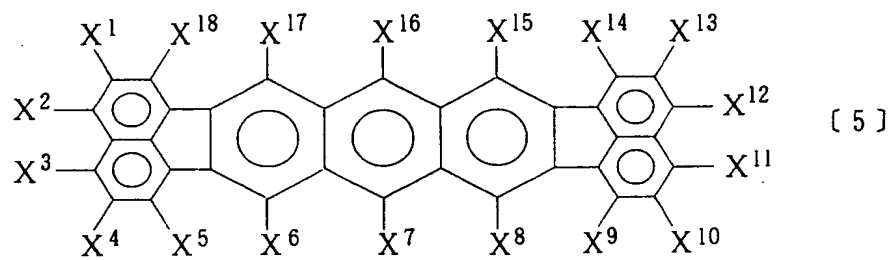
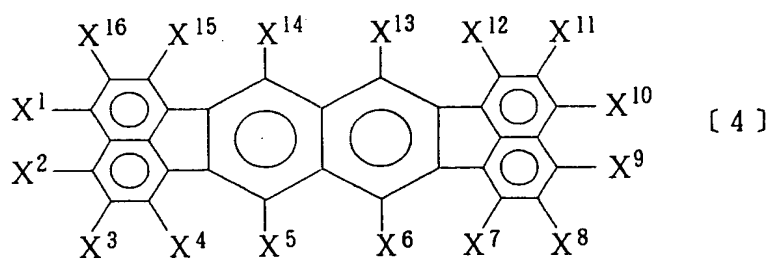
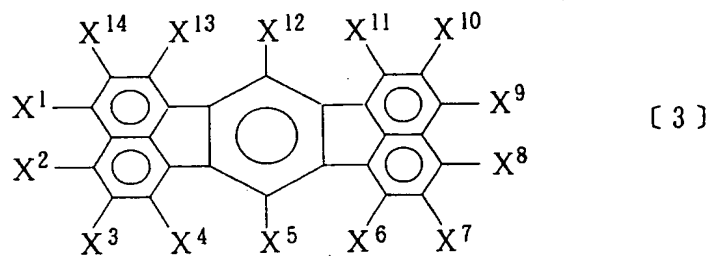
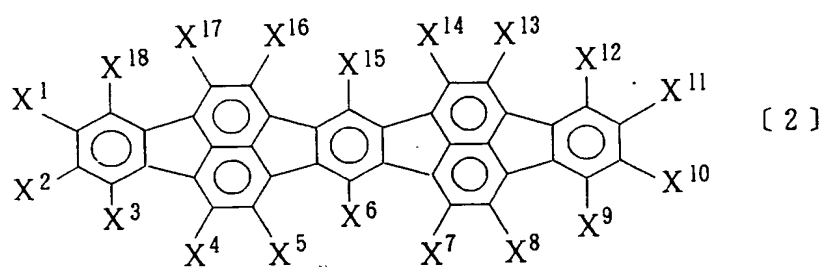
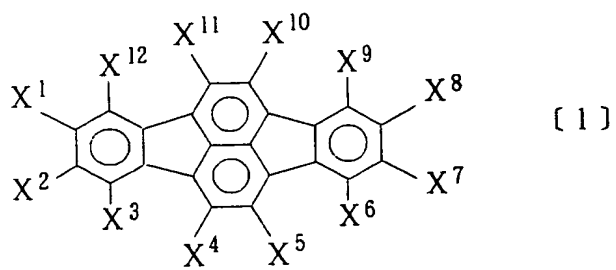
のいずれかである2価の基である。

【0021】

上記一般式(1)～(13)において、R<sup>0</sup>～R<sup>99</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～10のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～20のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～20のアルコキシカルボニル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアラルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30の芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換の炭素原子数5～30の複素環基であり、隣接するR<sup>0</sup>～R<sup>99</sup>は結合して環状構造を形成していてもよい。]

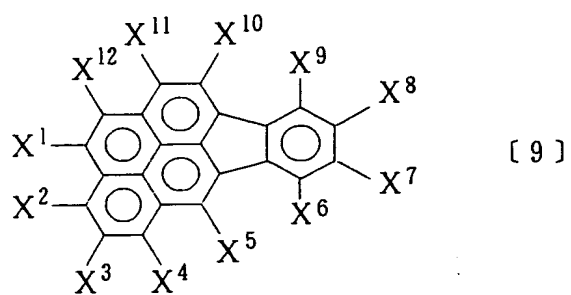
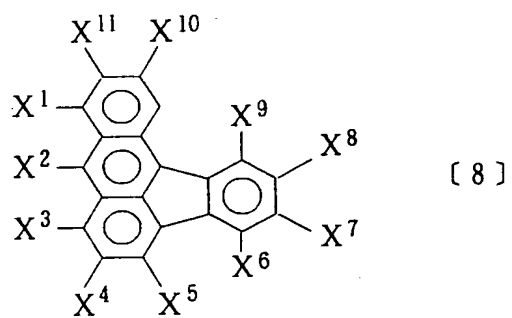
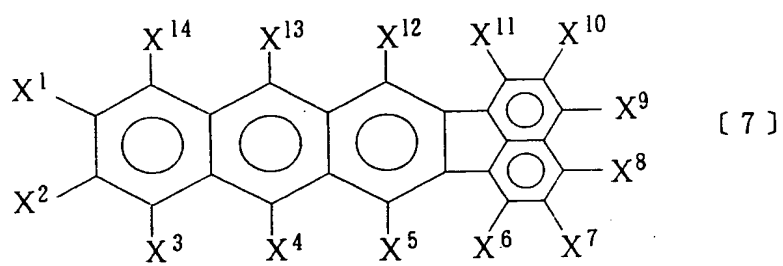
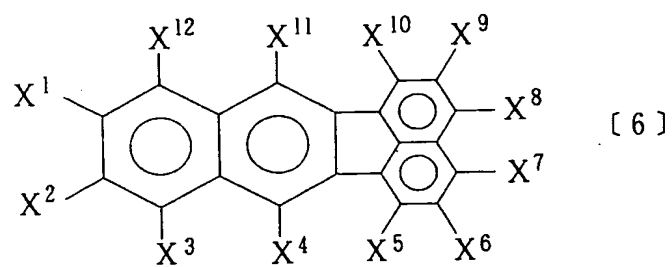
【0022】

【化 4】



【0023】

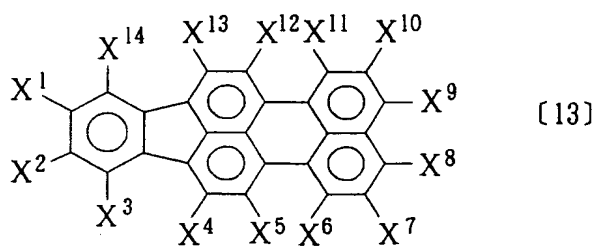
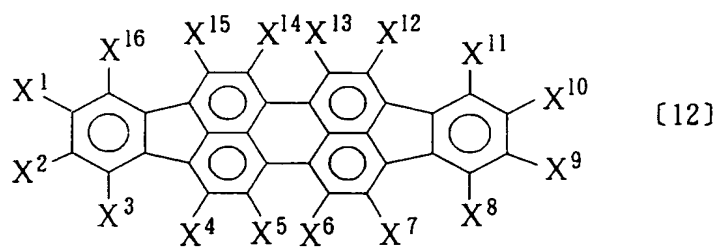
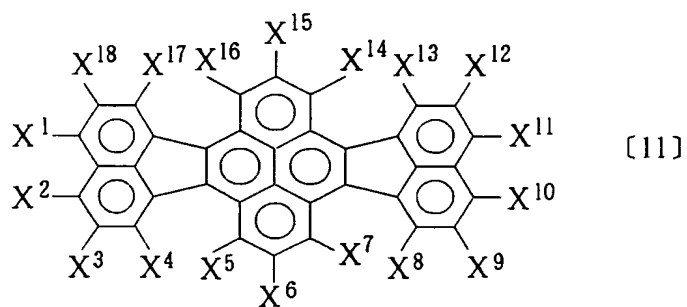
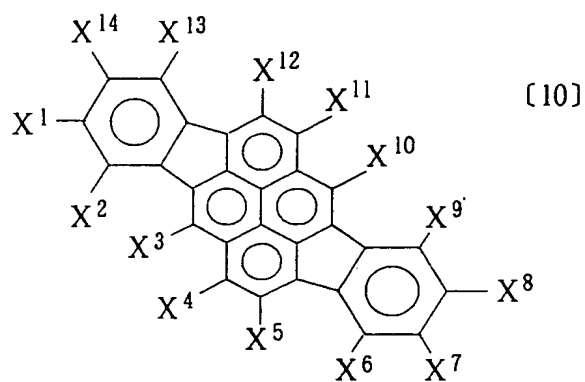
【化 5】



【 0 0 2 4 】

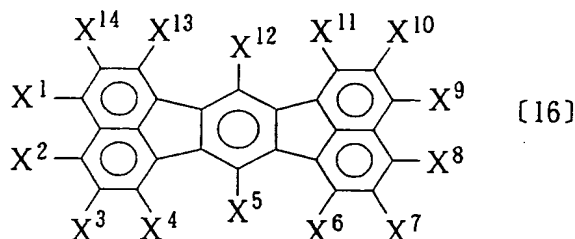
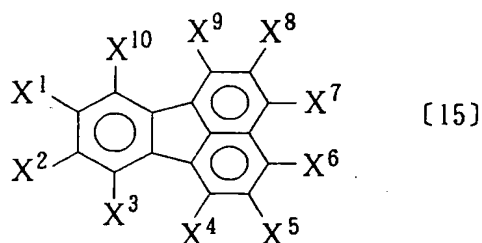
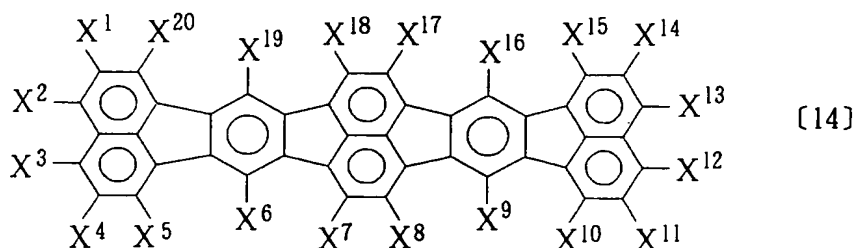


【化 6】



【0025】

【化 7】



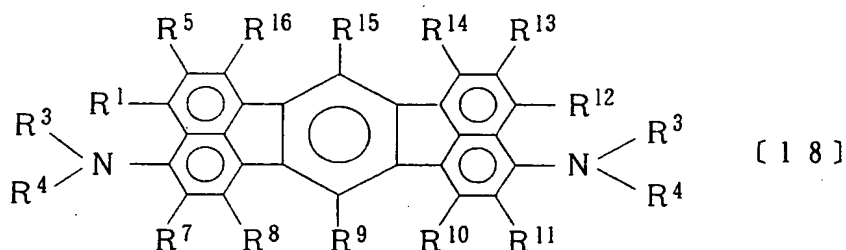
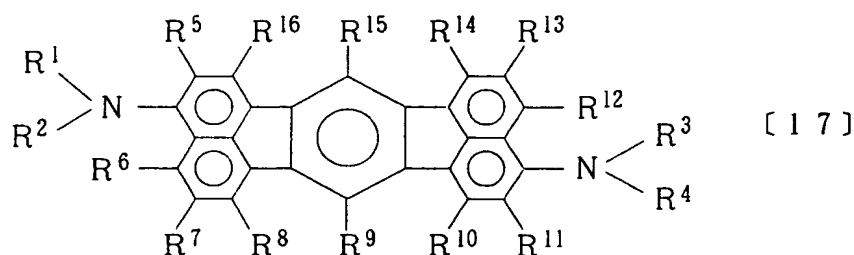
【0026】

〔一般式〔1〕～〔16〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。〕

また、一般式〔１〕～〔１６〕式の化合物は、アミノ基又はアルケニル基を含有すると好ましい。

【００２７】

【化８】



【００２８】

〔一般式〔１７〕～〔１８〕式中、 $R^1 \sim R^4$  は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数６～３０のアリール基であり、 $R^1$  と  $R^2$  及び／又は  $R^3$  と  $R^4$  は、炭素－炭素結合又は－Ｏ－，－Ｓ－を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$  は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数１～２０のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数１～２０のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数６～３０のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数６～３０のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数６～３０のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数１～３０のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数７～３０のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数８～３０のアルケニル基であり、隣接する置換基及び  $R^5 \sim R^{16}$  は結合して環状構造を形成して

いてもよい。各式中の置換基  $R^5 \sim R^{16}$  の少なくとも一つがアミン又はアルケニル基を含有すると好ましい。]

また、フルオランテン骨格を有する蛍光性化合物は、電子供与性基を含有することが好ましく、好ましい電子供与性基は置換もしくは未置換のアリールアミノ基である。

#### 【0029】

本発明で用いられる、前記青色系発光材料は、スチリル誘導体、アントラセン誘導体又は芳香族アミンであると好ましい。

前記スチリル誘導体が、ジスチリル誘導体、トリスチリル誘導体、テトラスチリル誘導体及びスチリルアミン誘導体の中から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

前記アントラセン誘導体が、フェニルアントラセン骨格を有する化合物であることが好ましい。

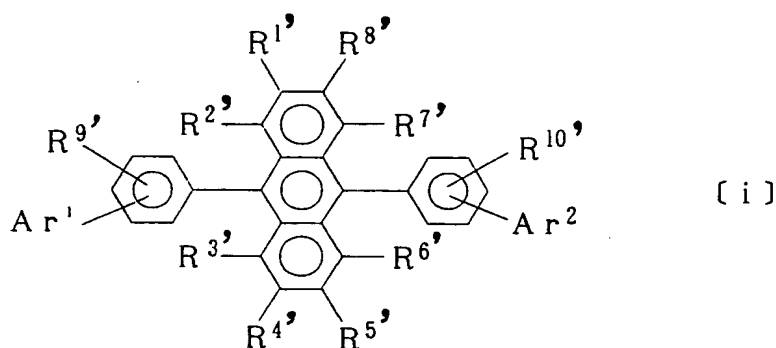
前記芳香族アミンが、芳香族置換された窒素原子を2～4個有する化合物であることが好ましい。該芳香族アミンは、芳香族置換された窒素原子を2～4個有し、かつアルケニル基を少なくとも一つ有する化合物であるとさらに好ましい。

#### 【0030】

上記スチリル誘導体及びアントラセン誘導体としては、例えば下記一般式〔i〕～〔v〕で示される化合物が、上記芳香族アミンとしては、例えば下記一般式〔vi〕～〔vii〕で示される化合物が挙げられる。

一般式〔i〕

【化 9】



【0031】

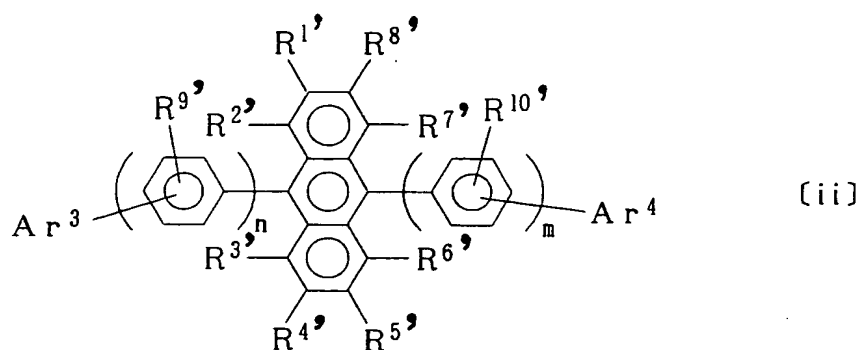
〔式中、 $R^{1'}$ ～ $R^{10'}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。〕

$Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。〕

【0032】

一般式 [ii]

【化 1 0】



【0 0 3 3】

〔式中、 $R^{1'}$ ～ $R^{10'}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基である。〕

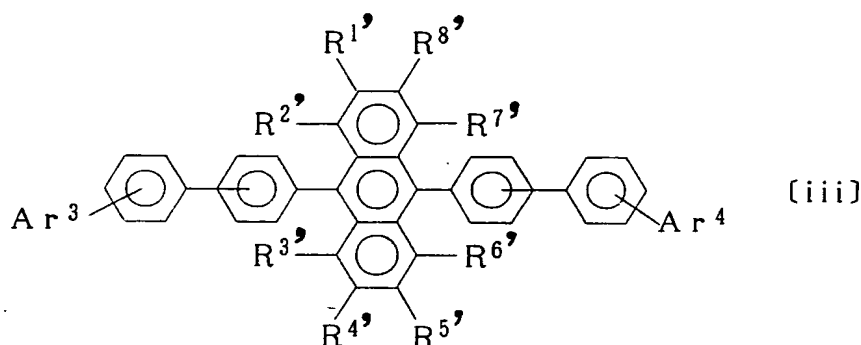
$Ar^3$  及び  $Ar^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 1～20 のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 6～30 のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数 5～30 の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 10～30 の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数 5～30 の複素環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数 4～40 のアルケニル基である。〕

$n$  は 1～3、 $m$  は 1～3、かつ  $n+m \geq 3$  である。〕

【0034】

一般式 [iii]

【化11】



【0035】

〔式中、R<sup>1'</sup>～R<sup>8'</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数7～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基又は置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基である。

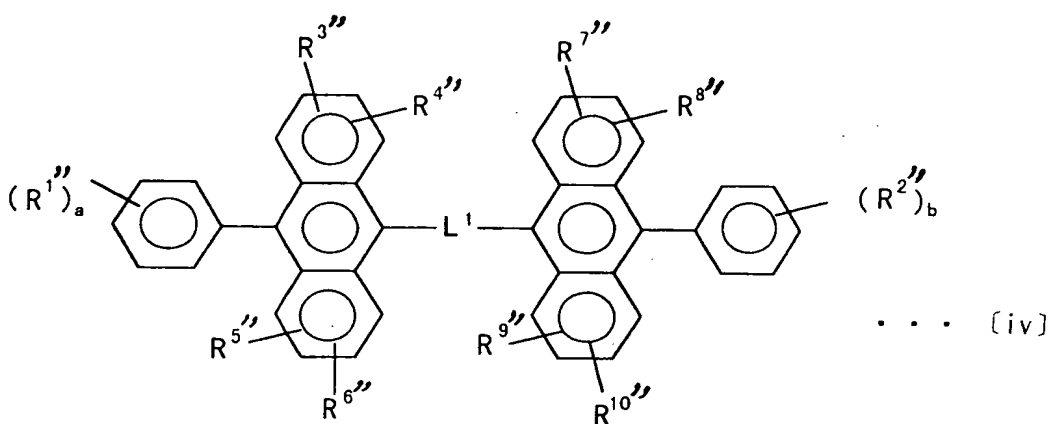
Ar<sup>3</sup> 及び Ar<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリール基又は置換もしくは未置換のアルケニル基であり、置換基としては、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキルチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールチオ基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリールアルキル基、未置換の炭素原子数5～30の単環基、置換もしくは未置換の炭素原子数10～30の縮合多環基、置換もしくは未置換の炭素原子数5～30の複素環基又は置換もしくは未置換の炭

素原子数 4 ～ 4 0 のアルケニル基である。]

【 0 0 3 6 】

一般式 [iv]

【 化 1 2 】



【 0 0 3 7 】

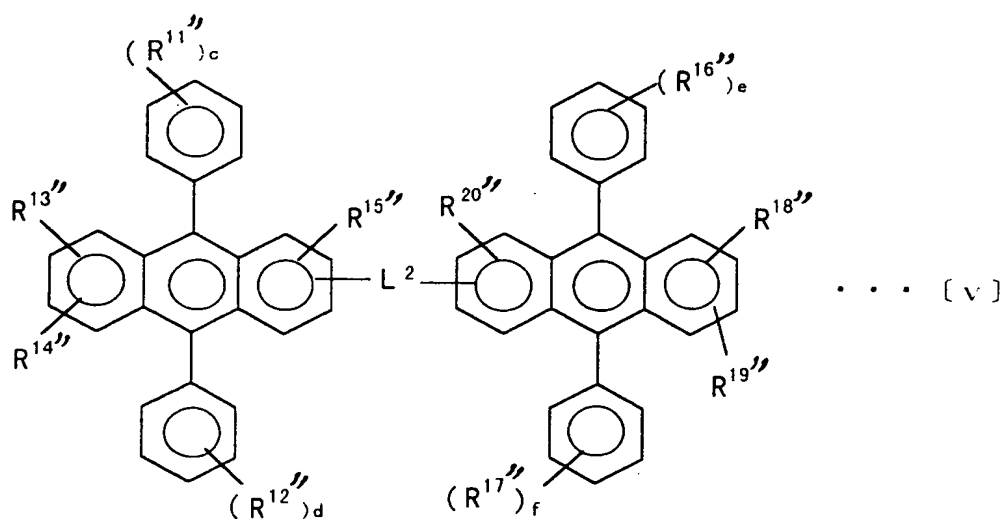
〔式中、 $R^{1''}$  ～  $R^{10''}$  は、それぞれ独立に水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、置換しても良いアリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複素環式基を示し、 $a$  及び  $b$  は、それぞれ 1 ～ 5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 $R^{1''}$  同士又は  $R^{2''}$  同士は、それぞれにおいて、同一でも異なってもよく、また  $R^{1''}$  同士または  $R^{2''}$  同士が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{3''}$  と  $R^{4''}$ 、 $R^{5''}$  と  $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$  と  $R^{8''}$ 、 $R^{9''}$  と  $R^{10''}$  がたがいに結合して環を形成していてもよい。 $L^1$  は単結合又は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  はアルキル基又は置換しても良いアリール基である) 又はアリーレン基を示す。〕

で表されるアントラセン誘導体、又は一般式 [v]

【 0 0 3 8 】



## 【化 1 3】



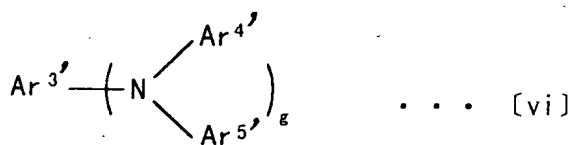
## 【0039】

〔式中、 $R^{11'}$ 、 $\sim R^{20'}$  は、それぞれ独立に水素原子、アルケニル基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシル基、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又は置換しても良い複数環式基を示し、 $c$ 、 $d$ 、 $e$  及び  $f$  は、それぞれ 1～5 の整数を示し、それらが 2 以上の場合、 $R^{11'}$ 、同土、 $R^{12'}$ 、同土、 $R^{16'}$ 、同土又は  $R^{17'}$ 、同土は、それぞれにおいて、同一でも異なっているもよく、また  $R^{11'}$ 、同土、 $R^{12'}$ 、同土、 $R^{16'}$ 、同土又は  $R^{17'}$ 、同土が結合して環を形成していてもよいし、 $R^{13'}$  と  $R^{14'}$ 、 $R^{18'}$  と  $R^{19'}$  がたがいに結合して環を形成していてもよい。  $L^2$  は単結合又は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  ( $R$  はアルキル基又は置換しても良いアリール基である) 又はアリーレン基を示す。〕

## 【0040】

一般式 [vi]

【化 1 4】



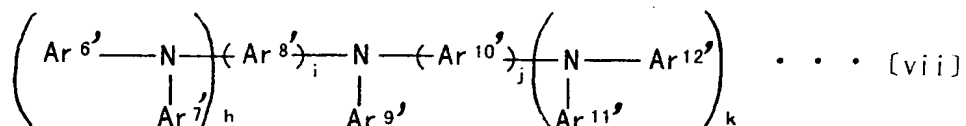
【0 0 4 1】

〔式中、 $\text{Ar}^{3'}$ 、 $\text{Ar}^{4'}$ 、及び $\text{Ar}^{5'}$ は、それぞれ独立に炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含んでいても良く、 $g$ は1～4の整数を示す。〕

【0 0 4 2】

一般式〔vii〕

【化 1 5】



【0 0 4 3】

〔式中、 $\text{Ar}^{6'}$ 、 $\text{Ar}^{7'}$ 、 $\text{Ar}^{9'}$ 、 $\text{Ar}^{11'}$ 、及び $\text{Ar}^{12'}$ は、それぞれ独立に炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の一価の芳香族基を示し、 $\text{Ar}^{8'}$ 及び $\text{Ar}^{10'}$ は、それぞれ独立に炭素原子数6～40の置換若しくは無置換の二価の芳香族基を示し、 $\text{Ar}^{6'}$ ～ $\text{Ar}^{12'}$ の少なくとも一つはスチリル基又はスチリレン基を含んでいても良く、 $h$ 及び $k$ はそれぞれ0～2の整数である。〕

【0 0 4 4】

さらに、前記青色蛍光性ドーパントが、スチリルアミン、アミン置換スチリル化合物及び縮合芳香族環含有化合物の中から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。

上記スチリルアミン及びアミン置換スチリル化合物としては、例えば下記一般

式 [viii] ~ [ix] で示される化合物が、上記縮合芳香族環含有化合物としては、例えば下記一般式 [x] で示される化合物が挙げられる。

【0045】

一般式 [viii]

【化16】



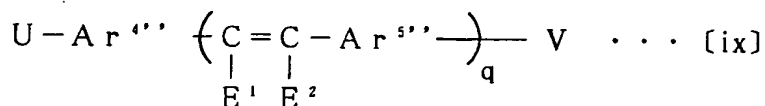
【0046】

〔式中、 $\text{Ar}^{1''}$ 、 $\text{Ar}^{2''}$  及び  $\text{Ar}^{3''}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ~ 40 の置換もしくは無置換の芳香族基を示し、それらの中の少なくとも一つはスチリル基を含み、 $n$  は 1 ~ 3 の整数を示す。〕

【0047】

一般式 [ix]

【化17】



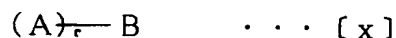
【0048】

〔式中、 $\text{Ar}^{4''}$  及び  $\text{Ar}^{5''}$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ~ 30 のアリーレン基、 $\text{E}^1$  及び  $\text{E}^2$  は、それぞれ独立に、炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基もしくはアルキル基、水素原子又はシアノ基を示し、 $q$  は 1 ~ 3 の整数を示す。  
U 及び / 又は V はアミノ基を含む置換基であり、該アミノ基がアリールアミノ基であると好ましい。〕

【0049】

一般式 [x]

【化 1 8】



【0 0 5 0】

〔式中、Aは炭素原子数1～16のアルキル基もしくはアルコキシ基、炭素原子数6～30の置換もしくは未置換のアリール基、炭素原子数6～30の置換もしくは未置換のアルキルアミノ基、又は炭素原子数6～30の置換もしくは未置換のアリールアミノ基、Bは炭素原子数10～40の縮合芳香族環基を示し、rは1～4の整数を示す。〕

【0 0 5 1】

前記蛍光性化合物は、フルオランテン骨格が複数有すると、発光色が黄色から赤色領域となるため好ましい。特に好ましい蛍光性化合物は、電子供与性基とフルオランテン骨格を有し、540～650nmの蛍光ピーク波長を示すものである。

【0 0 5 2】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

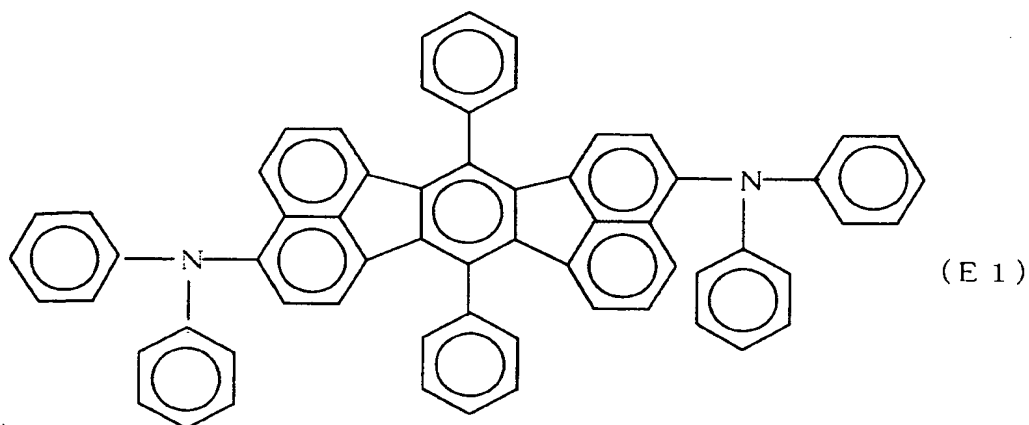
#### 実施例 1 有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄を行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN，N'-ビス（N，N'-ジフェニル-4-アミノフェニル）-N，N'-ジフェニル-4，4'-ジアミノ-1，1'-ビフェニル膜（TPD232膜）を成膜した。このTPD232膜は正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmの

4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜 (NPD膜) を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚40nmのスチリル誘導体DPVBi及び下記蛍光性化合物(E1)

【0053】

【化19】



【0054】

を40:0.04の重量比で蒸着し成膜した。この膜は、白色発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(Alq膜)を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、Li(Li:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

得られた有機EL素子について性能を評価した。ITO陽極を正極に、Al陰極を負極として、直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度 $181\text{ cd/m}^2$ 、最大発光輝度 $110000\text{ cd/m}^2$ 、発光効率 $8.8\text{ cd/A}$ の白色発光が得られた。色度座標としても(0.36, 0.32)であり白色発光と確認できた。また、この素子を初期輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ で定電圧駆動したところ、寿命は1800時間と長かった。

【0055】

## 実施例2 有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄を行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を成膜した。この時、同時に上記蛍光性化合物（E1）を20：0.1の重量比で製膜した。このNPD膜は正孔輸送性の黄橙色の発光層として機能する。さらに、膜厚40nmのDPVBiを青色発光層として製膜し、この膜上に膜厚20nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、Li（Li：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq：Li膜を形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

得られた有機EL素子について性能を評価した。ITO陽極を正極に、Al陰極を負極として、直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度151cd/m<sup>2</sup>、最大発光輝度80000cd/m<sup>2</sup>、発光効率6.8cd/Aの白色発光が得られた。また、この素子を初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>で定電圧駆動したところ、寿命は1100時間と長かった。

【0056】

## 実施例3 有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄を行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、NPD膜上に膜厚3nmの上記蛍光性化合物（E1）を蒸着し成

膜した。この膜は、蛍光性化合物層として機能し、橙色に発光する。さらに、この膜上に膜厚40nmのスチリル誘導体DPVBiを蒸着し成膜した。この膜は、青色発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、Li（Li：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq：Li膜を形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

得られた有機EL素子について性能を評価した。ITO陽極を正極に、Al陰極を負極として、直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度 $131\text{cd}/\text{m}^2$ 、最大発光輝度 $60000\text{cd}/\text{m}^2$ 、発光効率 $5.8\text{cd}/\text{A}$ の白色発光が得られた。また、この素子を初期輝度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ で定電圧駆動したところ、寿命は1400時間と長かった。

【0057】

#### 実施例4 有機EL素子の作製

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマテック社製）をイソプロピルアルコール中で5分間超音波洗浄を行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのTPD232膜を成膜した。このTPD232膜は正孔注入層として機能する。次に、TPD232膜上に膜厚20nmのNPD膜を成膜した。このNPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、上記蛍光性化合物（E1）と正孔輸送材料としてNPDと青色発光材料としてスチリル誘導体DPVBiを20：20：0.04の重量比で混合蒸着し製膜した。この膜は、白色発光層として機能する。この膜上に膜厚20nmのAlq膜を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、Li（Li：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq：Li膜を形成した。このAlq：Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

得られた有機EL素子について性能を評価した。ITO陽極を正極に、Al陰

極を負極として、直流電圧 5 V を印加したところ、発光輝度  $131 \text{ cd/m}^2$ 、最大発光輝度  $120000 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $8.0 \text{ cd/A}$  の白色発光が得られた。また、この素子を初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で定電圧駆動したところ、寿命は 2000 時間と長かった。

【0058】

#### 比較例 1

実施例 1 において、蛍光性化合物 (E1) の代わりに、従来、橙色の蛍光性化合物として用いられていたルブレンを用いたことを除き同様にして、有機 EL 素子を形成した。

得られた有機 EL 素子について性能を評価した。ITO 陽極を正極に、Al 陰極を負極として、直流電圧 6 V を印加したところ、発光輝度  $140 \text{ cd/m}^2$ 、最大発光輝度  $60000 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $4.0 \text{ cd/A}$  の白色発光が得られた。このように、実施例に比べ発光効率は大幅に劣っていた。また、この素子を初期輝度  $1000 \text{ cd/m}^2$  で定電圧駆動したところ、寿命は 560 時間と短かった。

【0059】

#### 【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明の有機 EL 素子は、白色発光し、発光効率が 5 ルーメン/W 以上、 $5 \text{ cd/A}$  以上と高く、1 万時間以上の長寿命である実用性において十分な性能を有する。このため、この有機 EL 素子は、各種表示装置の発光素子として好適に用いられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子の一構成例を示す図である。

【図 2】 本発明の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子の別の構成例を示す図である。

【図 3】 本発明の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子の別の構成例を示す図である。

【図 4】 本発明の白色系有機エレクトロルミネッセンス素子の別の構成



特平.1 1 →.3 7 2 5 1 4

例を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】

陰 極
発 光 媒 体 層 (青色系発光材料及び蛍光性化合物)
陽 極

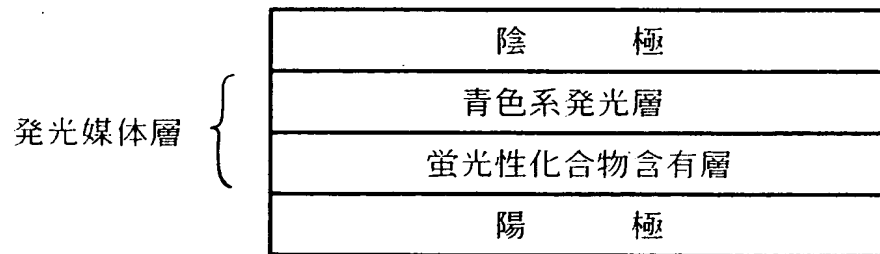
【図 2】

発光媒体層 {	陰 極
	発 光 層 A (青色系発光材料及び蛍光性化合物)
	電 荷 輸 送 層
	陽 極

【図 3】

発光媒体層 {	陰 極
	発 光 層 B (青色系発光材料)
	蛍光性化合物含有層
	陽 極

【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 白色発光し、発光効率が高く、長寿命である実用性において十分な性能を有する白色系の有機EL素子を提供すること。

【解決手段】 一対の電極と、これらの電極間に挟持された発光媒体層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、上記発光媒体層が、青色系発光材料と少なくとも一つのフルオランテン骨格を有する蛍光性化合物とを含有することを特徴とする白色系有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第372514号
受付番号	59901279245
書類名	特許願
担当官	唐木 敏朗 7396
作成日	平成12年 1月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000183646
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
【氏名又は名称】	出光興産株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100078732
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 大谷特許事務所
【氏名又は名称】	大谷 保

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏 名	出光興産株式会社